

KOPOLIMERISASI CANGKOK METIL METAKRILAT PADA PATI TAPIOKA MENGGUNAKAN INISIATOR CERIC AMMONIUM NITRAT

Sri Wahyu Murni

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Universitas Pembangunan Nasional "Veteran",
Jln. SWK 104 Condongcatur, Yogyakarta, Indonesia, 55283.

Abstrak

Telah dilakukan kopolimerisasi cangkok antara tepung pati tapioka dengan metil metakrilat menggunakan inisiator ceric ammonium nitrat, hasilnya berupa kopolimer cangkok pati-metil metakrilat/ Starch-graft-Polimetil Metakrilat (S-g-PMM). S-g-PMM yang dihasilkan dari sintesis ini merupakan produk yang dapat dimanfaatkan sebagai penyerap air, selain itu kopolimer ini dapat digunakan sebagai material pengganti yang bersifat biodegradable. Penelitian dilakukan dengan mencampurkan pati tapioka yang dilarutkan dalam air dan diaduk sampai homogen dalam labu leher tiga. Kemudian ditambahkan inisiator inisiator ceric ammonium nitrat (CAN) yang telah dilarutkan dalam HNO_3 0,5 N, serta monomer metil metakrilat. Setelah reaksi selesai ditambahkan metanol. Padatan S-g-PMM yang diperoleh diuji strukturnya menggunakan FTIR, daya serap air dan daya urainya. Hasil menunjukkan bahwa pada perbandingan 8,5 g tepung tapioka dengan 12 ml metil metakrilat (perbandingan MM:pati tapioka = 1,3201:1), suhu 40°C , dihasilkan S-g-PMM dengan yield 41,74%, kapasitas absorpsi air 375% dan kemampuan terurai secara alami 6,42%.

Kata kunci: kopolimerisasi cangkok, pati tapioka, metil metakrilat

1. Pendahuluan

Penggunaan bahan polimer pada masa kini amat beragam dikarenakan polimer memiliki berbagai kelebihan. Material polimer lebih mudah dibentuk dan diproduksi dalam jumlah yang besar. Dari segi ekonomi, harga material polimer lebih murah dibandingkan dengan material lainnya, sehingga konsumsi material polimer meningkat dari tahun ke tahun.

Masalah yang ditimbulkan dari penggunaan material polimer adalah sifatnya yang tidak dapat terurai (*non degradable*), sehingga menimbulkan masalah lingkungan. Oleh karenanya perlu alternatif untuk memperoleh polimer yang memiliki sifat *biodegradable*. Polimer ini dapat disintesis dari bahan baku produk-produk pertanian, diantaranya adalah pati. Selain bersifat *biodegradable*, bahan ini juga merupakan bahan yang dapat diperbaharui.

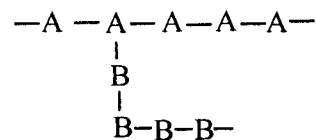
Pati yang direaksikan dengan monomer tertentu akan menghasilkan polimer yang bersifat *degradable*. Pada penelitian ini dilakukan kopolimerisasi cangkok pati tapioka dengan metil metakrilat menggunakan inisiator *ceric ammonium nitrate* (CAN).

2. Tinjauan Pustaka

Kestabilan polimer merupakan sifat yang diinginkan dalam produksi polimer. Polimer sintetis merupakan material dengan sifat kestabilan tinggi

baik. Pada umumnya degradasi polimer sintetik dapat dilakukan secara kimiawi, termal dan radiatif. Dengan demikian polimer disebut sebagai *non biodegradable material*. Untuk memperoleh polimer yang *biodegradable* maka dilakukan antara lain dengan pencangkakan polimer alami dengan polimer/monomer tertentu untuk mendapatkan sifat yang diinginkan tetapi dapat diurai secara alami.

Kopolimer merupakan jenis polimer yang penyusunnya lebih dari satu macam monomer. Kopolimer cangkok merupakan polimer blok non linier, yang terdiri dari satu polimer linier sebagai *back bone* dengan polimer lain yang bercabang darinya. Struktur kopolimer cangkok disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Kopolimer Cangkok

Kopolimer cangkok dapat diperoleh dengan tiga macam metode yaitu: (1) Menumbuhkan monomer graft pada polimer *back bone*, monomer dipolimerisasi dengan hadirnya suatu polimer dengan percabangan yang terjadi dari transfer rantai. (2)

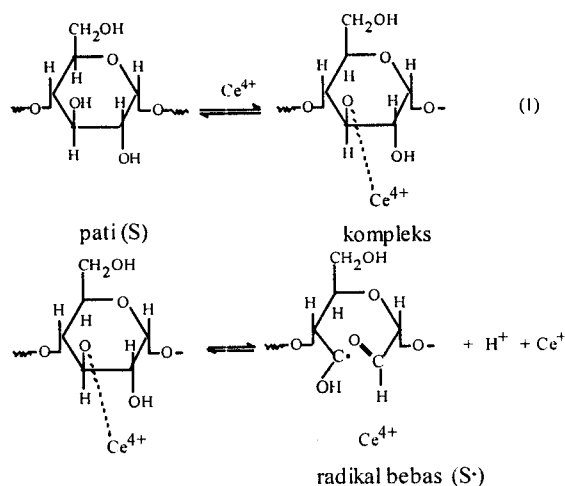
Monomer dipolimerisasi dengan hadirnya polymer yang memiliki gugus fungsional reaktif atau letak-letak yang dapat diaktifkan, misalnya dengan radiasi. (3) Menggabungkan polymer graft dengan polymer backbone. Dua polymer yang memiliki gugus-gugus fungsional reaktif direaksikan bersama. (Stevens, 2001) Pada pencangkakan transfer rantai, diperlukan tiga komponen untuk berlangsungnya pencangkakan yaitu polymer, monomer dan inisiator. Fungsi inisiator adalah untuk mempolimerisasi monomer sehingga membantu radikal, ion atau kompleks koordinasi polimerik yang kemudian bias menyerang polymer asal, atau bereaksi dengan polymer asal sehingga membentuk spesies inisiator di atas kerangka polymer, yang menginisiasi polimerisasi monomer. Biasanya campuran homopolimer-homopolimer terjadi bersamaan dengan kopolimerisasi cangkak.

Pencangkakan biasanya terjadi pada letak-letak yang biasa menerima reaksi-reaksi transfer, seperti pada karbon-karbon yang bersebelahan dengan ikatan rangkap dua dalam polidiena atau diatas karbon-karbon yang berdekatan dengan gugus karbonil. (Stevens, 2001)

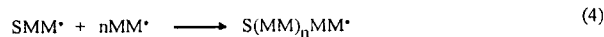
Dalam penelitian ini dilakukan kopolimerisasi antara pati tapioka sebagai polymer *back bone* dengan metil metakrilat disingkat MM ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3\text{COO})$), yang merupakan monomer dengan inisiator ceric ammonium nitrat. Pati (*starch*) merupakan polymer rantai lurus dari glukosa yang terikat oleh ikatan 1,4'- α dan rantai bercabang dengan ikatan 1,6'- α dengan rumus umum $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)_n$, merupakan polymer alami yang termasuk dalam golongan karbohidrat.

Molekul metil metakrilat memiliki gugus ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ yang bersebelahan dengan gugus karbonil $\text{C}=\text{O}$. Posisi ini merupakan letak aktif untuk terjadinya pencangkakan. Mekanisme reaksi kopolimerisasi cangkak pati tapioka dengan metil metakrilat analog dengan pernyataan Mehrota & Ranby (1977), adalah sebagai berikut:

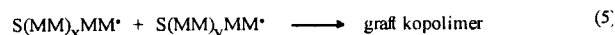
Inisiasi:



Propagasi:



Terminasi:



Selain terbentuk kopolimer cangkak (S-g-PMM), pada waktu yang bersamaan juga terbentuk homopolimer polimetil metakrilat.

Efisiensi pencangkakan akan menjadi baik jika suatu gugus yang menjalani dengan segera transfer rantai segera diinkorporasi ke dalam kerangka polymer.

Struktur polymer cangkak yang bercabang memungkinkan polymer tersebut membentuk pori. Keberadaan pori menyebabkan material dapat bersifat sebagai bahan penyerap. Kopolimer cangkak pati tapioka dan metil metakrilat diharapkan dapat memiliki sifat dapat menyerap air dan dapat terurai secara alami.

3. Metodologi

Bahan

Pati tapioka merk Rose Brand, metil metakrilat, ceric ammonium nitrate (CAN): $\{\text{Ce}(\text{NH}_4)_2\}(\text{NO}_3)_6$, HNO_3 0,5 N, metanol dan aseton

Alat

Peralatan kopolimerisasi merupakan rangkaian alat labu leher tiga yang dilengkapi pemanas, pengaduk dan pendingin balik.

Cara Penelitian

Pembuatan kopolimer cangkak pati tapioka-metil metakrilat (S-g-PMM)

Pati tapioka sebanyak 8,5 g yang telah dilarutkan dalam 150 ml air dimasukkan dalam labu leher tiga dan diaduk sampai homogen. Kemudian ditambahkan secara bertetes-tetes inisiator CAN 0,25 g yang telah dilarutkan dalam 2,7 ml HNO_3 0,5 N sambil diaduk. Suhu kemudian dinaikkan sampai 30°C . Sebelum warna CAN hilang (warna masih kuning muda) ditambahkan metil metakrilat bervariasi (8, 10, 12, 14 dan 16) ml sambil terus diaduk selama 90 menit. Selanjutnya ditambahkan 100 ml metanol dan diaduk selama 10 menit, kemudian dicuci dengan air dan disaring. Kopolimerisasi diulangi dengan memvariasikan suhu reaksi (25, 30, 35, 40, 45°C).

Pemurnian Kopolimer Cangkak Pati Tapioka-PMM (S-g-PMM)

Hasil sintesis merupakan campuran S-g-PMM, homopolimer PMM dan sisa pati tapioka yang tidak bereaksi. Sisa pati tapioka yang tidak bereaksi

dipisahkan dengan cara ekstraksi dengan air, dimana pati akan larut dalam air. Padatan yang diperoleh dikeringkan; selanjutnya padatan tersebut diekstraksi dengan aseton selama 24 jam. S-g-PMM tidak larut dalam aseton, sedangkan homopolimer PMM larut, sehingga padatan yang tertinggal adalah S-g-PMM. Padatan yang diperoleh dikeringkan dan ditimbang, selanjutnya diuji dengan FTIR.

Analisis hasil

Pengujian terhadap stuktur pati tapioka, metil metakrilat dan S-g-PMM hasil sintesis menggunakan *Fourier Transform Infra Red Spectrometry* (FTIR). Pengujian daya serap terhadap air, sesuai persamaan:

$$C_{air}(\%) = \left(\frac{W_1 + W_2}{W_1} \right) \times 100\%$$

dimana:

C_{air} = kapasitas absorpsi air (%)

W_1 = berat S-g-PMM kering (g)

W_2 = berat air teradsorpsi (g)

Uji biodegradasi dengan cara fermentasi:

$$Dayaurai(\%) = \frac{W_4 - W_3}{W_4} \times 100\%$$

dimana:

W_3 = berat S-g-PMM setelah fermentasi (g)

W_4 = berat S-g-PMM sebelum fermentasi (g)

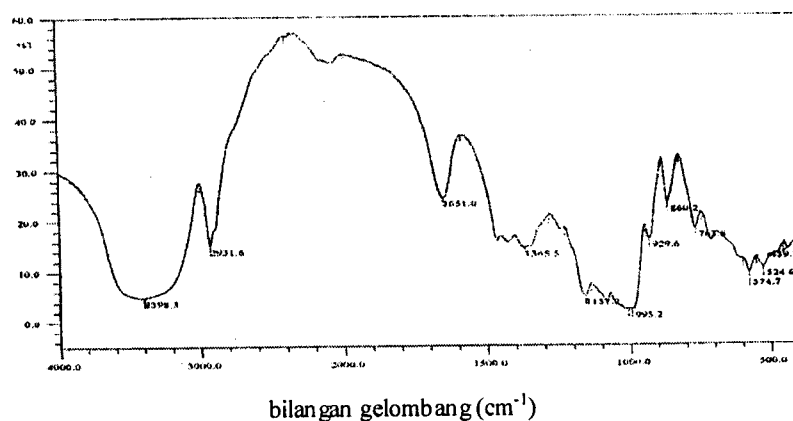
Yield ditentukan dari:

$$yield = \frac{\text{berat S-g-PMM}}{\text{berat total bahan baku}} \times 100\%$$

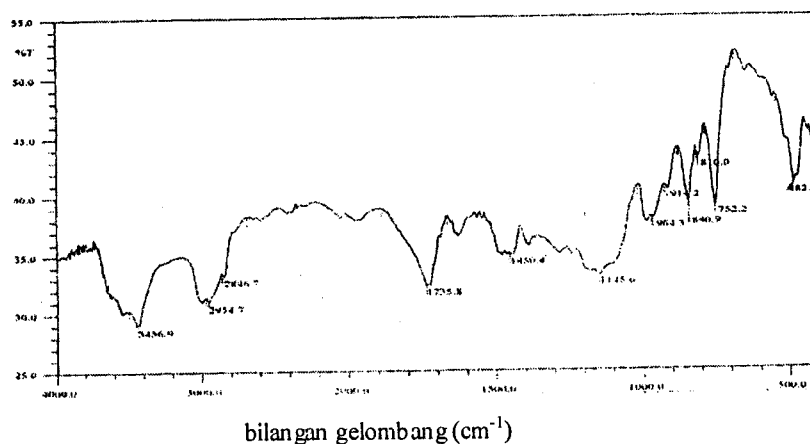
4. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi Struktur

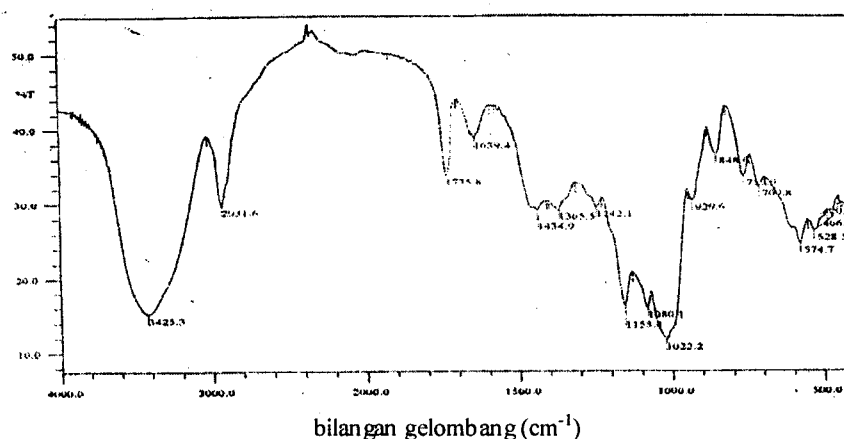
Karakterisasi terhadap pati tapioka, metil metakrilat dan S-g-PMMA menggunakan FTIR ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 2, 3 dan 4.



Gambar 2. Spektra FTIR Pati Tapioka



Gambar 3. Spektra FTIR Metil Metakrilat



Gambar 4. Spektra FTIR S-g-PMMA

Spektra FTIR pati tapioka (Gambar 2.) menunjukkan pita transmitans pada 3200-3600 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus OH stretching dari gugus hidroksiglukosa.

Spektra FTIR metil metakrilat (gambar 3) menunjukkan pita transmitans pada 1735 cm^{-1} yang merupakan ciri gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) yang menunjukkan adanya gugus karbonil ester ($-\text{COOCH}_3$).

Spektra FTIR S-g-PMM pada Gambar 4 menunjukkan adanya pita transmitans - OH stretching pada bilangan gelombang 3200-3600 cm^{-1} dan serapan baru yang muncul yaitu pada 1735 cm^{-1}

yang merupakan ciri gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) terutama gugus karbonil dari ester, menunjukkan terjadinya pencangkakan metil metakrilat pada pati.

Hasil Sintesis

Hasil sintesis kopolimer cangkok pati tapioka dengan metil metakrilat merupakan padatan yang tidak larut dalam air dan aseton. Ketidak larutan kopolimer kemungkinan disebabkan oleh cross-link gugus yang tercangkok dan rantai samping yang tercangkok bersifat hidrofobik. Hasil-hasil sintesis disajikan pada Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Hasil Sintesis S-g-PMM pada berbagai Jumlah Metil Metakrilat (MM). Berat tepung tapioka : 8,5 g, Suhu: 30°C, Pengadukan: 800 rpm

No.	Tinjauan	Jumlah metil metakrilat (g)				
		7,4808	9,9351	11,2212	13,0914	14,9616
1.	Rasio MM pati tapioka	0,8801	1,1001	1,3201	1,5402	1,7602
2.	Bahan baku (g)	15,9808	17,851	19,7212	21,5914	23,4616
3.	S-g-PMMA (g)	3,3783	5,4122	6,4512	6,8276	7,3414
4.	Yield (%)	21,1397	30,3187	32,712	31,6218	31,2911
5.	Kapasitas absorpsi air (%)	241,01	284,85	354,93	352,12	353,97
6.	Daya urai (%)			6,42		

Tabel 2. Hasil Sintesis S-g-PMM pada berbagai Suhu Pati tapioka : 8,5 g, Metil metakrilat: 11,2212 g, Rasio MM pati tapioka : 1,3201, Pengadukan : 800 rpm

No.	Tinjauan	Suhu (°C)				
		25	30	35	40	45
1.	Bahan baku (g)	19,7212	19,7212	19,7212	19,7212	19,7212
2.	S-g-PMMA (g)	4,1029	6,4512	7,5327	8,2327	7,6924
3.	Yield (%)	20,8045	32,712	38,1960	41,7454	39,0057
4.	Kapasitas absorpsi ai (%)	226,43	354,93	359,71	375,48	369,27

Pengaruh rasio MM : pati tapioka terhadap yield S-g-PMM

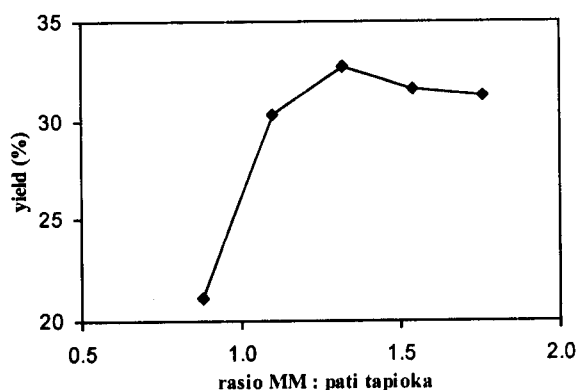
Pengaruh rasio MMA : pati tapioka terhadap yield sintesis kopolimer S-g-PMMA disajikan pada

Gambar 5. Makin tinggi rasio diperoleh yield makin besar, ini menunjukkan makin banyak metil metakrilat yang tercangkok pada pati tapioka. Peningkatan pencangkakan dikarenakan oleh meningkatnya jumlah monomer yang dicangkakkan

pada radikal bebas pada pati sebagai *back bone*. Namun semakin besar jumlah metil metakrilat ternyata yield tidak meningkat lagi, ini dimungkinkan metil metakrilat tidak mampu tercangkok lagi. Penurunan yield pencangkakan kemungkinan disebabkan oleh terminasi akibat transfer rantai pada monomer yang berlebih pada bagian rantai tercangkok (Wu dkk, 2009). Hasil penelitian menunjukkan rasio MM:pati tapioka optimum pada 1,3201. Jumlah pencangkakan (rasio pencangkakan) sangat dipengaruhi oleh reaktivitas dari senyawa yang dicangkok.

Pengaruh rasio MM: pati terhadap kapasitas absorpsi air

Semakin bertambahnya metil metakrilat yang tercangkok dalam struktur polimer pati menyebabkan percabangan makin banyak. Makin banyaknya percabangan menyebabkan kopolimer struktur polimer semakin berpori yang menjadikan absorpsi airnya juga semakin tinggi. Namun kemudian absorpsi semakin menurun, karena rantai tercangkok memiliki sifat hidrofobik. (Wu dkk, 2009)



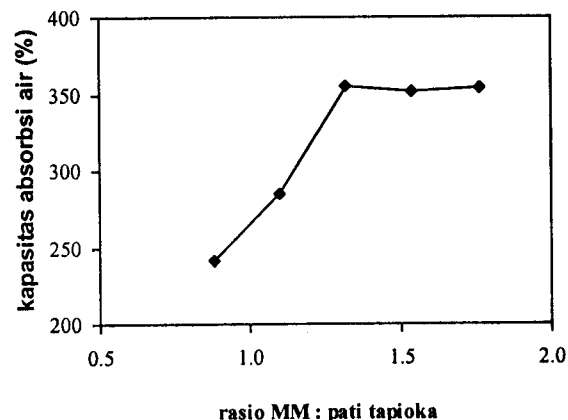
Gambar 5. Pengaruh rasio MM: pati tapioka terhadap yield S-g-PMM

Pengaruh suhu terhadap yield S-g-PMM

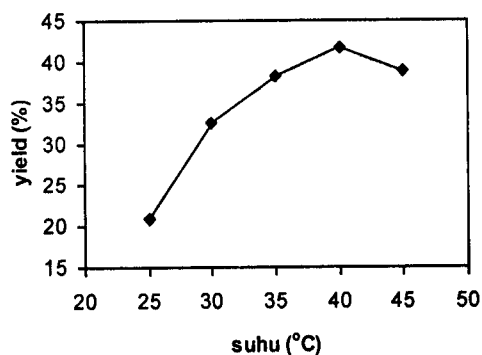
Pengaruh suhu terhadap yield disajikan pada Gambar 7. Yield meningkat dengan kenaikan suhu sampai 40°C, kemungkinan terjadi karena peningkatan difusi molekul monomer pada sisi radikal pati. Namun demikian, diatas suhu tersebut yield menurun. Hal ini kemungkinan disebabkan reaksi transfer rantai dengan energi aktivasi tinggi terjadi pada suhu yang tinggi dan pada kebanyakan kasus tidak berkontribusi pada pencangkakan. Juga pada suhu tinggi, laju oksidasi pati meningkat. (Wu dkk, 2009)

Daya urai S-g-PMM hasil sintesis

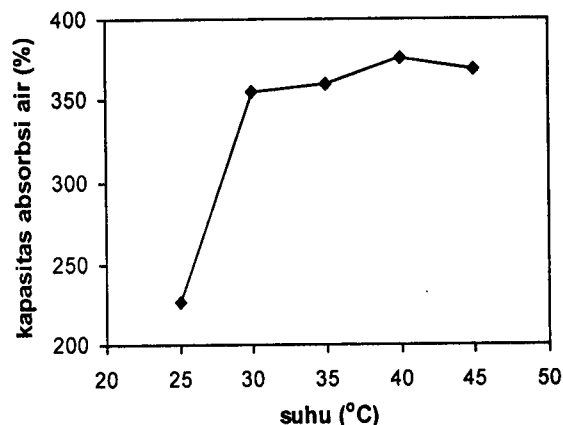
Hasil sintesis S-g-PMM setelah dilakukan uji secara fermentasi ternyata mempunyai kemampuan untuk terurai. Diperoleh daya urai sebesar 0,0642 g /g S-g-PMMA atau 6,42%.



Gambar 6. pengaruh rasio MM: pati tapioka terhadap daya serap S-g-PMM



Gambar 7. Pengaruh suhu terhadap yield S-g-PMM



Gambar 8. Pengaruh suhu terhadap kapasitas absorpsi air

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut: S-g-PMM dapat disintesis dengan kopolimerisasi cangkok tepung tapioka dan metil metakrilat menggunakan inisiator ceric amonium nitrat (CAN). S-g-PMM memiliki daya serap air cukup besar dan memiliki kemampuan untuk terurai secara alami. Kemampuan S-g-PMM untuk terurai dan daya serapnya dipengaruhi oleh perbandingan penyusun S-g-PMM dan suhu reaksi. Sintesis S-g-PMM dengan perbandingan 8,5 g tepung tapioka dengan 12 ml metil metakrilat (perbandingan MM : pati tapioka=1,3201:1) pada suhu 40°C, dihasilkan S-g-PMM dengan yield 41,74%, kapasitas absorpsi air 375% dan kemampuan terurai secara alami 6,42%.

Ucapan terimakasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Retno Wulandari dan Sulhan Azhari yang telah membantu dalam pengambilan data pada penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Billmeyer, F.W., 1984, "Textbook of Polymer Science", 2nd, John Willey and Sons., Inc.
- Cowd, M.A., 1982, "Kimia Polimer", alih bahasa Firman Harry, edisi pertama, ITB, Bandung
- Day, R.A dan A. L. Underwood, 1986, "Analisis Kimia Kuantitatif", terjemahan oleh A. Hadyana P., edisi ke lima, Erlangga, Jakarta
- Kaewtatit, Kaewta dan Varaporn Tanrattanakul, 2008, Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization, Carbohydrate Polymer 73, 647-655
- Liu, Zuoxin, Yongnggang Miao, Zhenying wang, Guanghua Yin, 2009, Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on chemically modified pulverized wheat straw and acrylic acid, Carbohydrate Polymers, 77, 131-135
- Marinich, J.A, C. Ferrero, M.R. Jimenez-Castellanos, 2009, Graft copolymers of ethyl methacrylate on waxy maize starch derivatives as novel excipients for matrix tablets: Physicochemical and technological characterisation, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 72, 138-147
- Rukmana, 1993, "Ubi kayu - Budidaya dan Papanen", Kanisius, Yogyakarta
- Stevens, M.P., 2001, "Kimia Polimer", alih bahasa Sopyan Iis, cetakan I, PT Pradnya Paramita, Jakarta
- Surdia, T. dan S. Saito, 2000, "Pengetahuan Bahan Teknik, PT Pradnya Paramita, Jakarta
- Utami, B. dan Hendartini, 2000, "Pengaruh Kadar Air dan Jenis Plasticizer terhadap Sifat Fisik Plastik Biodegradable dari Campuran Pati Jagung dan Polivinil Alkohol, Bulletin Penelitian edisi Desember, Bandung
- Wisojodharmo, L.A, S.J.A.N. Sukartini, dan H. Santoso, 1998, "Sintesis dan Karakterisasi Kopolimer Cangkak Pati Tapioka dengan Metil Akrilat", Prosiding Simposium Nasional Polimer II, Jakarta
- Wu, Shengjun, Zhengyu Jin, Jin Moon Kim, Qunyi Tong, Hanging Chen, 2009, "Graft Copolymerization of methyl acrylate onto Pullulan Using Ceric ammonium nitrate as Initiator", Carbohydrate Polymers 76, 129-132